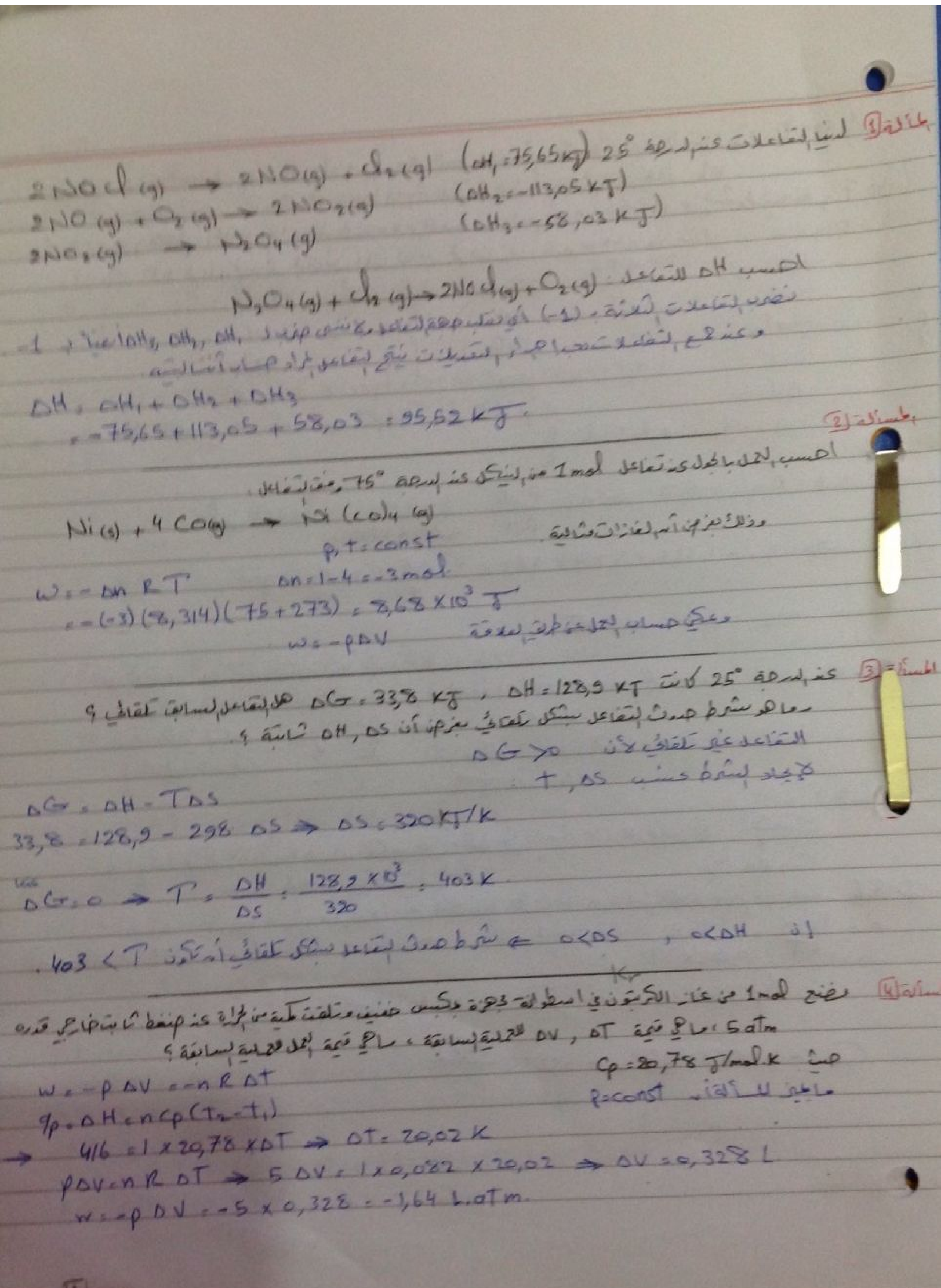


المسألة 1: لدينا التفاعلات عند الدرجة 25°

$2NOCl_{(g)} \rightarrow 2NO_{(g)} + Cl_{2(g)}$ $(\Delta H_1 = 75{,}65\ kJ)$

$2NO_{(g)} + O_{2(g)} \rightarrow 2NO_{2(g)}$ $(\Delta H_2 = -113{,}05\ kJ)$

$2NO_{2(g)} \rightarrow N_2O_{4(g)}$ $(\Delta H_3 = -58{,}03\ kJ)$

احسب ΔH للتفاعل:

$N_2O_{4(g)} + Cl_{2(g)} \rightarrow 2NOCl_{(g)} + O_{2(g)}$

نضرب التفاعلات الثلاثة بـ (-1) أي نعكس جهة التفاعل ونعكس إشارة $\Delta H_1, \Delta H_2, \Delta H_3$ أي نضربها بـ -1

وعند جمع التفاعلات مع اجراء التعديلات ينتج التفاعل المراد حساب أنتالبيته

$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$

$= -75{,}65 + 113{,}05 + 58{,}03 = 95{,}52\ kJ$

المسألة 2: احسب العمل بالجول عند تفاعل 1mol من النيكل عند الدرجة 75° وفق التفاعل:

$Ni_{(s)} + 4CO_{(g)} \rightarrow Ni(CO)_{4(g)}$

وذلك بفرض أن الغازات مثالية.

$p, T = const$

$\Delta n = 1 - 4 = -3\ mol$

$w = -\Delta n RT$

$= -(-3)(8{,}314)(75 + 273) = 8{,}68 \times 10^3\ J$

ويمكن حساب العمل عن طريق العلاقة $w = -p\Delta V$

المسألة 3: عند الدرجة 25° كانت $\Delta H = 128{,}9\ kJ$ ، $\Delta G = 33{,}8\ kJ$ هل التفاعل السابق تلقائي؟ وما هو شرط حدوث التفاعل بشكل تلقائي بفرض أن $\Delta H, \Delta S$ ثابتة؟

التفاعل غير تلقائي لأن $\Delta G > 0$

لإيجاد الشرط نحسب $T, \Delta S$:

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$33{,}8 = 128{,}9 - 298\,\Delta S \Rightarrow \Delta S = 320\ kJ/K$

$\Delta G = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{128{,}9 \times 10^3}{320} = 403\ K$

إذن $\Delta H > 0$ ، $\Delta S > 0$ ⇐ شرط حدوث التفاعل بشكل تلقائي أن تكون $T > 403$.

المسألة 4: وضع 1mol من غاز الأرغون في اسطوانة مزودة بمكبس خفيف وتلقت كمية من الحرارة عند ضغط ثابت خارجي قدره 5atm، ما هي قيمة ΔT , ΔV للعملية السابقة، ما هي قيمة العمل للعملية السابقة؟

حيث $C_p = 20{,}78\ J/mol.K$

ملاحظة للمسألة: $P = const$

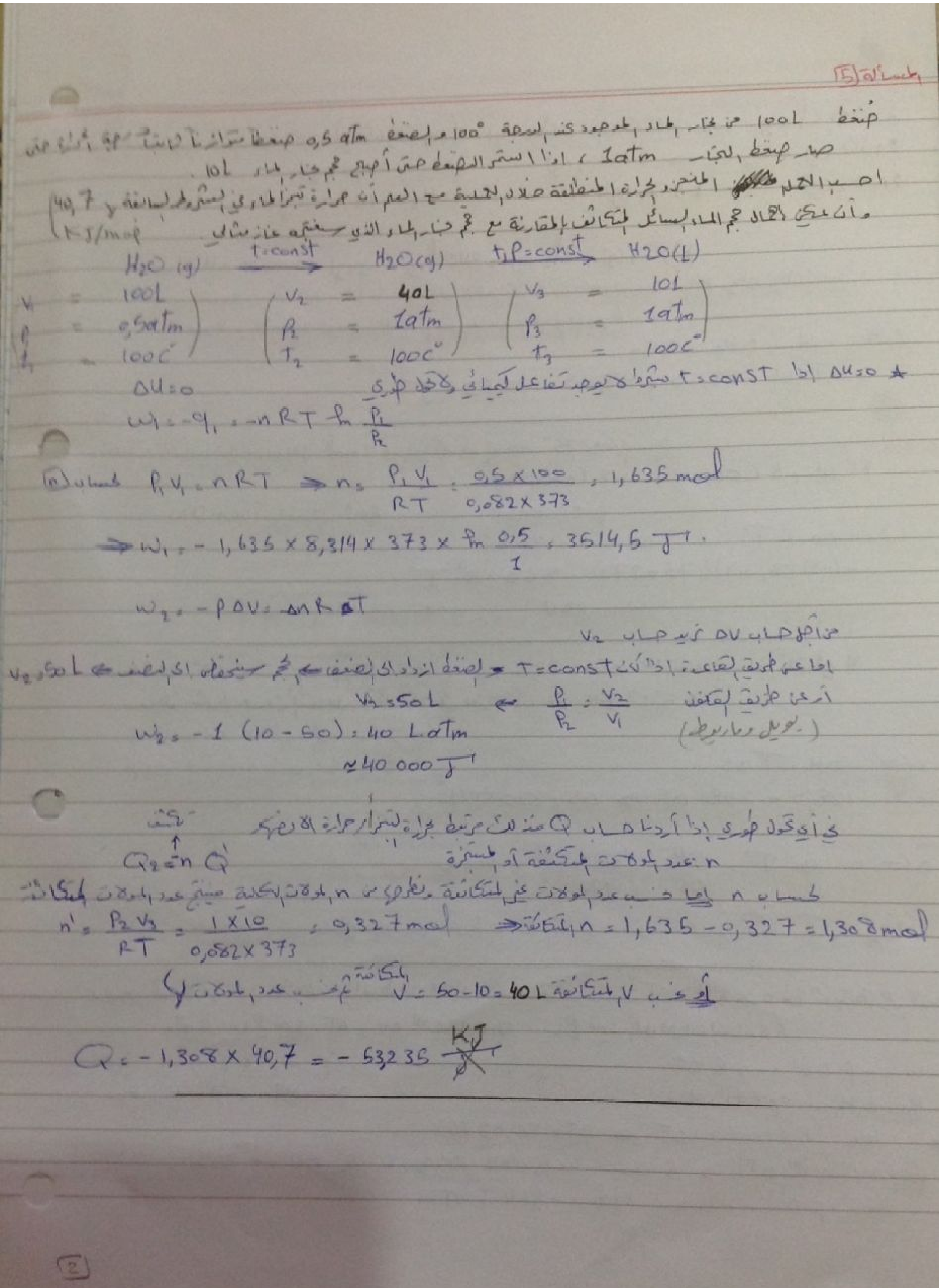
$w = -p\Delta V = -nR\Delta T$

$q_p = \Delta H = nC_p(T_2 - T_1)$

→ $416 = 1 \times 20{,}78 \times \Delta T \Rightarrow \Delta T = 20{,}02\ K$

$p\Delta V = nR\Delta T \Rightarrow 5\Delta V = 1 \times 0{,}082 \times 20{,}02 \Rightarrow \Delta V = 0{,}328\ L$

$w = -p\Delta V = -5 \times 0{,}328 = -1{,}64\ L.atm$



المسألة 5

ضُغط 100L من بخار الماء الموجود عند الدرجة 100° والضغط 0,5 atm ضغطاً متوازناً ثابتاً حتى أصبح ضغط البخار 1atm ، اذا استمر الضغط حتى أصبح حجم بخار الماء 10L. احسب العمل المنجز والحرارة المنطلقة خلال العملية مع العلم أن حرارة تبخر الماء في الشروط السابقة (40,7 KJ/mol) وأنه يمكن إهمال حجم الماء السائل المتكاثف بالمقارنة مع حجم بخار الماء الذي يشغله عند شاكله.

$$H_2O_{(g)} \xrightarrow{T=const} H_2O_{(g)} \xrightarrow{T,P=const} H_2O_{(L)}$$

$V_1 = 100L$	$V_2 = 40L$	$V_3 = 10L$
$P_1 = 0,5atm$	$P_2 = 1atm$	$P_3 = 1atm$
$T_1 = 100C°$	$T_2 = 100C°$	$T_3 = 100C°$

$\Delta U = 0$ ★ $\Delta U=0$ اذا $T=const$ شرط لا يوجد تفاعل كيميائي ولا تحول طوري

$$w_1 = -q_1 = -nRT \ln \frac{P_1}{P_2}$$

لحساب n : $P_1V_1 = nRT \Rightarrow n = \frac{P_1V_1}{RT} = \frac{0,5 \times 100}{0,082 \times 373} = 1,635 \, mol$

$$\Rightarrow w_1 = -1,635 \times 8,314 \times 373 \times \ln \frac{0,5}{1} = 3514,5 \, J$$

$$w_2 = -P\Delta V = \Delta nR\Delta T$$

من أجل حساب ΔV نريد حساب V_2

اما عن طريق القاعدة: اذا كانت $T=const$ ← الضغط ازداد الى الضعف ← الحجم سينقص الى النصف ← $V_2=50L$

أو عن طريق القانون (بويل وماريوط) $\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1}$ ← $V_2 = 50L$

$$w_2 = -1\,(10-50) = 40 \, L.atm \approx 40\,000 \, J$$

في أي تحول طوري إذا أردنا حساب Q فإن ذلك مرتبط بحرارة التبخر/حرارة الانصهار

$Q_2 = n\,Q'$ ← تبخر

n: عدد المولات المتكاثفة أو المتبخرة

لحساب n إما نحسب عدد المولات غير المتكاثفة ونطرحه من n المولات الكلية فينتج عدد المولات المتكاثفة

$n' = \frac{P_2V_3}{RT} = \frac{1 \times 10}{0,082 \times 373} = 0,327 \, mol \Rightarrow$ المتكاثفة $n = 1,635 - 0,327 = 1,308 \, mol$

أو نحسب V المتكاثفة $V = 50 - 10 = 40L$ ثم نحسب عدد المولات المتكاثفة

$$Q = -1,308 \times 40,7 = -53235 \, \frac{KJ}{J}$$

مسألة 6 احسب تغير الانتالبية للتفاعل الآتي:
علماً أن طاقات الروابط

$CH_4(g) + 2Cl_2(g) \rightarrow CH_2Cl_2(g) + 2HCl(g)$

C–H = 413 kJ/mol   Cl–Cl = 242 kJ/mol
H–Cl = 432 kJ/mol   C–Cl = 339 kJ/mol.

$$H-\underset{H}{\overset{H}{C}}-H + 2\,Cl-Cl \rightarrow Cl-\underset{H}{\overset{Cl}{C}}-H + 2\,H-Cl$$

طاقات الروابط المتفككة – الناتجة.

$\Delta H = [4(413) + 2(242)] - [2(339) + 2(413) + 2(432)]$

$\Delta H = 2136 - 2368$

$\Delta H = -232\ kJ$

مسألة 7 احسب درجة غليان البروم (Br_2) حيث

$\Delta H_{تبخر} = 30{,}9\ kJ/mol$, $\Delta S_{للغليان} = 93{,}2\ J/mol.K$

$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{30{,}9 \times 10^3}{93{,}2} = 331{,}5\ K$

مسألة 8 احسب العمل، كمية الحرارة، الطاقة الداخلية، الانتالبية، الانتروبية، من أجل كامل التحول التالي:
(الضغط ثابت)

$H_2O_l\ (20 - 1atm) \longrightarrow H_2O_g\ (250 - 1atm)$

$C_{p,g} = 36\ J/mol.K$ $C_{p,L} = 75{,}3\ J/mol.K$

وحرارة تبخر الماء عند الدرجة $100°$: $Q_v = 40{,}7\ \frac{kJ}{mol}$

نقسم العملية السابقة إلى ثلاث مراحل

$H_2O_l\ (20 - 1atm) \xrightarrow{①} H_2O_l\ (100 - 1atm) \xrightarrow{②} H_2O_g\ (100 - 1atm) \xrightarrow{③} H_2O_g\ (250 - 1atm)$

① P, v = const (سائل) $w_1 = 0$ لأن v = const

$\Delta H = \Delta U = q_p = q_v = n\,C_v\,(T_2 - T_1) \Rightarrow = 1 \times 75{,}3\,(100 - 20) = 6024\ J$

لأن $C_v \simeq C_p$ $C_v = C_p$ لأن الحالة السائلة

لا يوجد تغير في (T)

$\Delta S = n\,C_p \ln\frac{T_2}{T_1} = 1 \times 75{,}3 \ln\frac{373}{293} = ?$

المرحلة ... (T)

② P, t = const (تحول طوري)

$w = -P\Delta V = -nRT \Rightarrow w = -1 \times 8{,}314 \times 373 = -3101{,}1\ J$

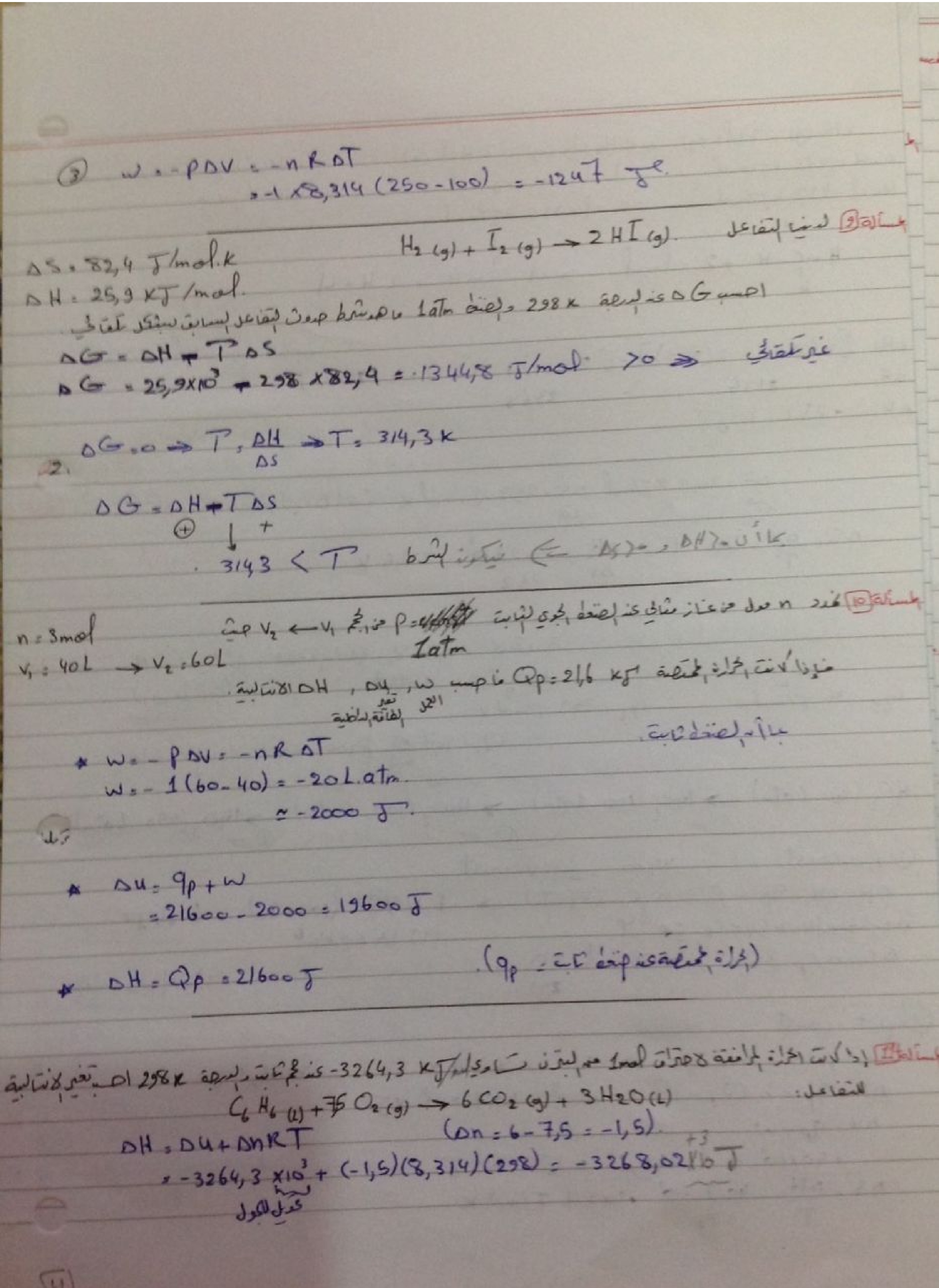
$\Delta H = q_p = n\,Q_v = 1 \times 40{,}7 \times 10^3 = 40{,}7 \times 10^3\ J$

$\Delta U = q_p + w$

$= 40 \times 10^3 + (-3101{,}1) = 37598{,}9\ J$ $40{,}7 \times 10^3 + (-3101) =$

$\Delta S = \frac{\Delta H}{T} = \frac{40{,}7 \times 10^3}{373} = 109{,}11\ J/mol.K$

③



(3) $w = -P\Delta V = -nR\Delta T$
$= -1 \times 8,314\,(250-100) = -1247\ J$

مسألة (9) لدينا التفاعل $H_{2\,(g)} + I_{2\,(g)} \rightarrow 2HI_{(g)}$

$\Delta S = 82,4\ J/mol.K$
$\Delta H = 25,9\ KJ/mol$

احسب ΔG عند الدرجة 298 K والضغط 1 atm ما هو شرط حدوث التفاعل السابق بشكل تلقائي

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
$\Delta G = 25,9 \times 10^3 - 298 \times 82,4 = 1344,8\ J/mol > 0 \Rightarrow$ غير تلقائي

2. $\Delta G = 0 \Rightarrow T = \frac{\Delta H}{\Delta S} \Rightarrow T = 314,3\ K$

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
(+) ↓ +

بما أن $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$ ⇐ فيكون الشرط $T > 314,3$

مسألة (10) تمدد n مول من غاز مثالي عند الضغط الجوي الثابت $P = 1\,atm$ من الحجم $V_1 \rightarrow V_2$ حيث

$n = 3\,mol$
$V_1 = 40\,L \rightarrow V_2 = 60\,L$

فإذا كانت الحرارة الممتصة $Q_p = 21,6\ KJ$ فاحسب w (العمل), ΔU (تغير الطاقة الداخلية), ΔH الانتالبية.

بما أن الضغط ثابت.

* $w = -P\Delta V = -nR\Delta T$
$w = -1(60-40) = -20\,L.atm$
$\simeq -2000\ J$

* $\Delta U = q_p + w$
$= 21600 - 2000 = 19600\ J$

* $\Delta H = Q_p = 21600\ J$ (الحرارة الممتصة عند ضغط ثابت $= q_p$).

مسألة (11) إذا كانت الحرارة المرافقة لاحتراق 1 mol من البنزن تساوي $-3264,3\ KJ/mol$ عند حجم ثابت والدرجة 298 K احسب تغير الانتالبية للتفاعل:

$C_6H_{6\,(l)} + 7,5\,O_{2\,(g)} \rightarrow 6CO_{2\,(g)} + 3H_2O_{(l)}$
$(\Delta n = 6 - 7,5 = -1,5)$

$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$
$= -3264,3 \times 10^3 + (-1,5)(8,314)(298) = -3268,02 \times 10^{+3}\ J$
(لنحوله تحويل للجول)

مسألة 12 إذا كانت حرارة انصهار البنزن تساوي 11 kJ/mol بالمول احسب التغير في الانتروبية (ΔS) عندما يتحول البنزن من الحالة الصلبة إلى السائلة علماً بأن درجة حرارة الانصهار هي $5,5\,°C$

إذا كانت التحولات الطورية تعطي (L) حرارة لازمة، يجب ضربها بعدد المولات، والمسألة لمول.

عند وجود تحول طوري تطلب الانتروبية دوماً $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ ← تمثل حرارة الانصهار.

$$\Delta S = \frac{11 \times 10^3}{5,5 + 273} = 39,5 \; J/mol.K$$

علماً أن ΔS تفيد فقط بمعرفة أنه ازدادت الفوضى والعشوائية كونها موجبة.

مسألة 13 احسب حرارة تشكل النشادر انطلاقاً من مواده الأولية في الشروط الأساسية وذلك اعتماداً على التفاعلين: (تكون)

① $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$, $\Delta H = -571,6 \; kcal$

② $4NH_3 + 3O_2 \rightarrow 6H_2O + 2N_2$, $\Delta H = 1530,2 \; kcal$

تفاعل تشكل النشادر

$$\frac{1}{2}N_2 + \frac{3}{2}H_2 \rightarrow NH_3$$

ملاحظة: لا نضرب الطرف الأيمن عند الموازنة، إنما نقسم لكي تكون حرارة التكون لـ 1 mol ملاحظة ضرورية!!

وإذا ضربنا يجب تقسيم الحرارة الناتجة على عدد المولات في المركبة.

للوصول إلى معادلة تشكل النشادر من المعادلتين:

• نضرب ① بـ $\frac{3}{4}$ • نضرب ② بـ $\frac{1}{4}$ (−) ← حيث تعكس اتجاه المعادلة.

ثم نجمع ① و② فنحصل على التفاعل المراد حساب الحرارة.

$$\Delta H = \frac{3}{4}(-571,6) + \left(-\frac{1}{4}\right)(1530,2) = 46,19 \; kcal/mol$$

مسألة 14 يخضع مول من غاز مثالي أحادي الذرة موجود في الحالة الابتدائية ($T_1 = 298K$, $P_1 = ?$, $V_1 = 5L$) إلى التحويلين العكوسين التاليين:

① ★ انضغاط ثابت درجة الحرارة إلى ($V_2 = \frac{1}{2}V_1$, $P_2 = ?$) ؛

② ★ تبريد في حجم ثابت إلى الدرجة ($P_3 = P_1$, $V_3 = V_2$, $T_2 = ?$).

$V_1 = 5L$	① انضغاط	$V_2 = \frac{1}{2}V_1$	② تبريد	$V_3 = V_2$
$T_1 = 298$	⟶	$T_2 = T_1$	⟶	$T_3 = ?$
$P_1 = ?$	$T = const$	$P_2 = ?$	$V = const$	$P_3 = P_1$

احسب: q , w , ΔU , ΔH , ΔS للتحويلين السابقين.

$$P_1 V_1 = nRT_1$$

$$\Rightarrow P_1 = \frac{1 \times 0,082 \times 298}{5} = 4,9 \; atm$$

$\frac{P_2}{P_1} = \frac{V_1}{V_2} \Rightarrow P_2 = 9{,}8\ atm$ — بما أن $T = const$ تصبح العلاقة بالشكل

$\frac{P_3}{P_2} = \frac{T_3}{T_2} \Rightarrow T_3 = 149\ K$ — بما أن $V = const$ تصبح العلاقة بالشكل

المقطع ①

$\Delta H_1 = \Delta U_1 = 0$ — $\Delta U = 0$ عند $T = const$ لأنه غاز مثالي

$w_1 = -q_1 = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$\Rightarrow w_1 = -1 \times 8{,}314 \times 298 \times \ln \frac{1}{2} = 17173{,}2\ J$

$\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = -nR \ln \frac{P_2}{P_1} = -5{,}76\ J/K$

المقطع ②

$V = const \Rightarrow w = 0$

$\Delta U_2 = q_V = nC_V (T_3 - T_2) = 1 \times \frac{3}{2} R (149 - 298) = -185{,}9{,}17\ J$

لأنه أحادي الذرة

$\Delta H_2 = nC_p (T_3 - T_2) = 1 \times \frac{5}{2} R (149 - 298) = -3096\ J$

$\Delta S_2 = n C_V \ln \frac{T_3}{T_2} = -8{,}644\ J/K$

↓ تدل على انخفاض العشوائية

مسألة 15 احسب تغير الانتالبية اللازمة لتسخين 1 mol من كلوريد الفضة الصلبة من الدرجة (298 K ← 1000 K) إذا علمت أن كلوريد الفضة ينصهر عند الدرجة (728 K) . (نقسم العملية إلى ثلاث مراحل)

$AgCl_{(s)} \xrightarrow{①} AgCl_{(s)} \xrightarrow[②]{\text{انصهار}} AgCl_{(L)} \xrightarrow{③} AgCl_{(L)}$

$T_1 = 298\ K$ — $T_2 = 728\ K$ — $T_2 = 728\ K$ — $T_3 = 1000\ K$

علماً أن حرارة الانصهار هي 13,2 kJ/mol

السعة الحرارية في حالة الصلبة هي ضغط ثابت $C_{p,s} = 50{,}8\ J/mol.K$ ، في الحالة السائلة: $C_{p,L} = 67\ J/mol.K$

① $\Delta H_1 = n C_{p,s} (T_2 - T_1)$

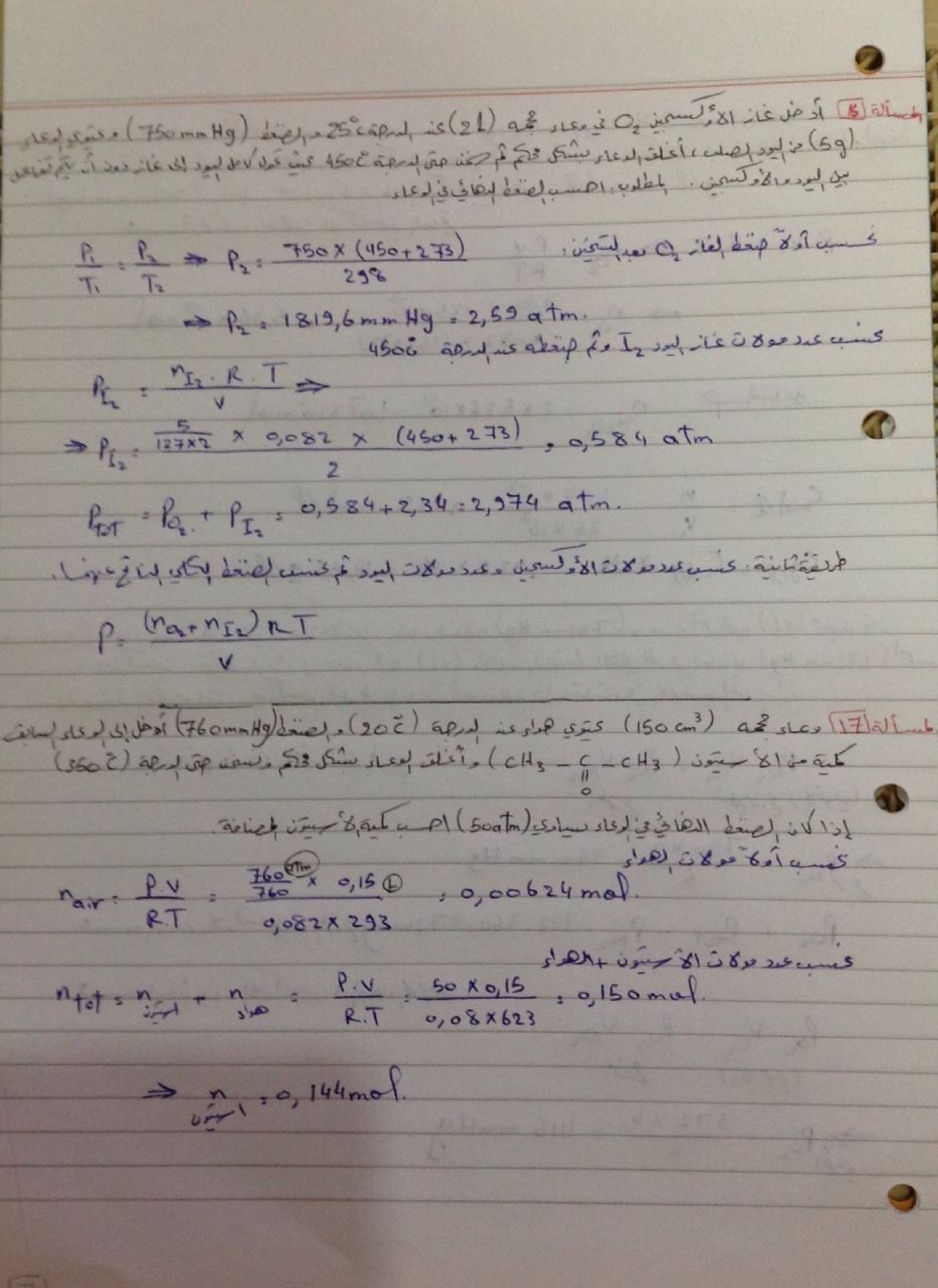
$= 1 (50{,}8)(728 - 298) = 21844\ J$

② $\Delta H_3 = n C_{p,L} (T_3 - T_2)$

$= 1 (67)(1000 - 728) = 18224\ J$

③ $\Delta H_2 = nQ$

$= 1 \times 13{,}2 = 13{,}2\ kJ$



المسألة 16: أدخل غاز الأوكسجين O_2 في وعاء حجمه (2L) عند الدرجة 25°C وبالضغط (750 mmHg) ونضع في الوعاء (5g) من اليود الصلب، أغلق الوعاء بشكل محكم ثم سخن حتى الدرجة 450°C حيث تحول كل اليود إلى غاز، دون أن يتم تفاعل بين اليود والأوكسجين. المطلوب: احسب الضغط الكلي في الوعاء

نحسب أولاً ضغط الغاز O_2 بعد التسخين:

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \Rightarrow P_2 = \frac{750 \times (450+273)}{298}$$

$$\Rightarrow P_2 = 1819,6 \text{ mmHg} = 2,39 \text{ atm}.$$

نحسب عدد مولات غاز اليود I_2 ثم ضغطه عند الدرجة 450°C

$$P_{I_2} = \frac{n_{I_2} \cdot R \cdot T}{V} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow P_{I_2} = \frac{\frac{5}{127\times2} \times 0,082 \times (450+273)}{2} = 0,584 \text{ atm}$$

$$P_{TOT} = P_{O_2} + P_{I_2} = 0,584 + 2,34 = 2,974 \text{ atm}.$$

طريقة ثانية: نحسب عدد مولات الأوكسجين وعدد مولات اليود ثم نحسب الضغط الكلي الناتج عنهما.

$$P = \frac{(n_{O_2} + n_{I_2}) R T}{V}$$

المسألة 17: وعاء حجمه (150 cm^3) يحتوي هواء عند الدرجة (20°C) والضغط (760 mmHg) أدخل إلى الوعاء السابق كمية من الأسيتون ($CH_3 - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - CH_3$)، وأغلق الوعاء بشكل محكم وسخن حتى الدرجة (350°C)

إذا كان الضغط الكلي في الوعاء يساوي (50 atm) احسب كمية الأسيتون المضافة.

نحسب أولاً مولات الهواء

$$n_{air} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{\frac{760}{760} \text{(atm)} \times 0,15 \text{ (L)}}{0,082 \times 293} = 0,00624 \text{ mol}.$$

نحسب عدد مولات الأسيتون + الهواء

$$n_{tot} = n_{\text{أسيتون}} + n_{\text{هواء}} = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{50 \times 0,15}{0,08 \times 623} = 0,150 \text{ mol}.$$

$$\Rightarrow n_{\text{أسيتون}} = 0,144 \text{ mol}.$$

مسألة 18 يتفكك الماء الأوكسجيني حسب التفاعل:

$$2H_2O(l) \rightarrow 2H_2O(l) + O_2(g)$$

عند تفكك $25 cm^3$ من محلول الماء الأوكسجيني ينتج ($125 cm^3$) من غاز الأوكسجين عند الدرجة ($15°C$) والضغط (770 mm Hg)، المطلوب احسب كمية الماء الأوكسجيني بالـ mol/l , g/l.

نحسب أولاً عدد مولات الأكسجين الناتج

$$P.V = nRT \Rightarrow n_{O_2} = \frac{P.V}{R.T}$$

$$\Rightarrow n_{O_2} = \frac{\frac{770}{760} \times 125 \times 10^{-3}}{0{,}082 \times (15+273)} = 5{,}36 \times 10^{-3} mol.$$

حسب التفاعل. $n_{H_2O_2} = 2 \times 5{,}36 \times 10^{-3} = 1{,}07 \times 10^{-2} mol.$

$$C_{mol/l} = \frac{n}{V_{(l)}} = \frac{1{,}07 \times 10^{-2}}{25 \times 10^{-3}} = 0{,}428 \ mol/l$$

$$C_{g/l} = C_{mol/l} \times M = 0{,}428 \times 34 = 14{,}55 \ g/l.$$

مسألة 19 وعاء حجمه (3L) يحتوي غاز الآزوت N_2 وضغطه (720 mm Hg) ووعاء آخر حجمه (2L) يحتوي غاز الأوكسجين، خلط الغازان في وعاء حجمه (6L) فكان الضغط الكلي للمزيج الغازي (732mm Hg) احسب الضغط الأصلي لغاز الأوكسجين قبل المزج علماً أن درجة الحرارة ثابتة في الأوعية الثلاث.

نحسب أولاً ضغط غاز الآزوت في المزيج

$$P_{N_2} V_{N_2} = P_{N_2} V_{N_2}$$

قبل المزج (الأصلي) — المزيج

$$\Rightarrow P_{N_2 \,(\text{المزيج})} = \frac{720 \times 3}{6} = 360 \ mm Hg$$

نحسب ضغط الأوكسجين في المزيج

$$P_{O_2} = P_{tot} - P_{N_2} = 732 - 360 = 372 \ mmHg$$

نحسب ضغط غاز الأوكسجين في الوعاء الأصلي

$$P_{O_2} V_{O_2} = P_{O_2} V_{O_2}$$

(الأصلي) — مزيج

$$\Rightarrow P_{O_2 \,(\text{الأصلي})} = \frac{372 \times 6}{2} = 1116 \ mmHg.$$
